

文章编号: 1004-0609(2004)07-1195-06

时效对 2195 铝锂合金腐蚀行为的影响^①

魏修宇, 谭澄宇, 郑子樵, 李劲风, 李海, 李艳芬

(中南大学材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 研究了 2195 铝锂合金在不同时效状态下的晶间腐蚀和剥落腐蚀行为。结果表明: 2195 合金在自然时效状态下具有较好的抗晶间腐蚀和剥落腐蚀能力, 但随着在 160 ℃时效时间的延长, 其晶间腐蚀与剥落腐蚀倾向逐渐增加; 在剥落腐蚀溶液中进行的极化曲线测试也表现出相同的趋势。透射电镜观察发现: 2195 合金主要析出相为 T_1 相; 随着时效时间延长, T_1 相逐渐粗化, 在晶界处还会出现无析出带及平衡相。模拟相实验证实, 由于 T_1 相和无析出带的开路电位都明显低于铝基体的, 在腐蚀性介质中作为阳极相优先溶解, 从而导致 2195 合金产生晶间腐蚀及剥落腐蚀。过时效状态与峰时效状态相比, 晶界平衡相增多, 无析出带变宽, 晶间腐蚀及剥落腐蚀程度将更加严重。

关键词: Al-Li 合金; 时效; 腐蚀; 电化学

中图分类号: TG 174.3

文献标识码: A

Influence of aging on corrosion behavior of 2195 Al-Li alloy

WEI Xiur-yu, TAN Cheng-yu, ZHENG Zi-qiao, LI Jin-feng, LI Hai, LI Yan-fen

(School of Materials Science and Engineering,

Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Intergranular corrosion and exfoliation corrosion behavior of 2195 Al-Li alloy with different aging treatment schemes were studied. The results show that the naturally-aged 2195 alloy has the best intergranular and exfoliation corrosion resistance. The intergranular and exfoliation corrosion are accelerated with prolonging the increasing aging time at 160 ℃, which is in accord with the results of polarization tests in IGC solution. Microstructure observations show that the main precipitate of 2195 Al-Li alloy is T_1 phase. With the aging time increasing, T_1 phase coarsens, and precipitate-free zone (PFZ) and equilibrium phases are observed along grain boundaries. It is shown by open circuit potential measurements that the open circuit potentials of PFZ and T_1 phase are more negative than that of Al matrix. They act as anodes in corrosive media and dissolve preferentially. These cause the intergranular and exfoliation corrosion of 2195 alloy. Compared with the peak-aged alloy, the over-aged alloy contains more equilibrium phases at the grain boundaries and wider PFZ, and thus suffers from faster intergranular and exfoliation corrosion.

Key words: Al-Li alloy; aging; corrosion; electrochemistry

铝锂合金具有密度低, 弹性模量、比强度和比刚度高等优点, 在航空、航天等工业领域具有广阔的应用前景^[1, 2]。2195 合金是至今美国开发应用最为成功的 Al-Li 合金, 已经被美国航空航天局选中用于航天飞机的低温燃料贮箱材料, 今后有望在航

空领域开辟新的应用空间。

由于 Li 是一种非常活泼的元素, Al-Li 合金在潮湿和盐雾等环境中极易发生腐蚀, 因此其腐蚀性能的研究显得尤为重要。目前, 国内、外对于 Al-Li 合金腐蚀行为的研究, 主要集中在 2090、8090 及

① 基金项目: 国家“十五”科技攻关资助项目(MKPT-01-130(2D))

收稿日期: 2003-11-12; 修订日期: 2004-01-08

作者简介: 魏修宇(1979-), 男, 硕士研究生。

通讯作者: 魏修宇, 电话: 0731-8830270; E-mail: smalay@mail.csu.edu.cn

1420 等牌号的合金上^[3-9], 普遍认为 T_1 或晶界无析出带的阳极溶解是造成合金局部腐蚀的关键因素, 而究竟是哪种因素起主导作用, 目前尚无定论。针对 2195 合金腐蚀行为研究的报道较少。李劲风等^[10, 11] 利用电化学阻抗法研究了 2195 合金在 3.0% NaCl 溶液中腐蚀过程的电化学特征。众所周知, 合金的腐蚀行为与其微观组织有着密切的关系, 因此, 通过时效制度的变化调控铝锂合金的组织结构, 不仅可以改善合金的力学性能, 同时也可以改变合金的抗腐蚀性能。为此, 本文作者着重研究 2195 合金不同热处理状态下的晶间腐蚀和剥落腐蚀行为, 以考察热处理制度对 2195 合金抗腐蚀性能的影响, 并探讨其腐蚀机理。

1 实验

实验用合金成分为 Al-4.0Cu-1.0Li-0.4Mg-0.4Ag-0.12Zr (质量分数, %), 样品尺寸为 20 mm × 30 mm × 2 mm, 热处理制度见表 1。热处理后的样品在砂纸上打磨光滑, 以备实验使用。

表 1 2195 合金热处理制度

Table 1 Heat treatment schedule of 2195 alloy

Natural aging (NA)	Under aging (UA)	Peak aging (PA)	Over aging (OA)
504 °C, 30 min, WQ+ RT for one month	504 °C, 30 min, WQ+ 160 °C, 20 h	504 °C, 30 min, WQ+ 160 °C, 60 h	504 °C, 30 min, WQ+ 160 °C, 80 h

WQ—Water quenched; RT—Room temperature

晶间腐蚀 (IGC) 按 GB7998—87 标推进行, 溶液体系为 0.5 mol/L NaCl+ 0.1 mol/L HCl, 溶液体积与试样面积比为 500 mL/dm², 实验温度保持在 (35 ± 1) °C, 暴露时间为 24 h。受蚀试样经 30% HNO₃ 溶液浸泡, 蒸馏水冲洗后吹干, 截取其横断面, 制成金相试样, 在金相显微镜下观察其横截面点蚀和晶间腐蚀情况。

剥落腐蚀按 ASTM G-34-79 标准进行, 溶液体系为 EXCO 溶液 (4 mol/L NaCl+ 0.1 mol/L HNO₃ + 0.4 mol/L KNO₃), 溶液体积与试样面积比为 1 500 mL/dm², 实验温度为 (25 ± 3) °C, 分别于腐蚀后 5, 24 和 48 h 间断观察, 拍摄样品腐蚀后表面及洗去腐蚀产物后的宏观形貌; 对照 ASTM G-34-79 标准, 对腐蚀试样进行评级。评级代号: N—无明显腐蚀; P—点蚀; EA → EB → EC → ED 代表剥落腐蚀逐渐加重。

极化曲线测试在 Solartron 1287 电化学测试仪上进行, 采用铂电极作为辅助电极, 饱和甘汞电极 (SEC) 作参比电极, 溶液体系采用 EXCO 溶液, 实验温度保持在 25 °C 左右。

为了考察 2195 合金各中间相的电化学行为, 特按合金中间相 T_1 (Al₂CuLi) 的化学计量比配置成分, 在氩气保护下熔炼浇铸出小铸锭, 经充分退火后, 对铸锭化学成分以及相含量进行检测。将小铸锭、纯 Al 及淬火态的 2195 合金做成电极, 在 Solartron 1287 电化学测试仪上分别测试它们在晶间腐蚀及剥落腐蚀溶液体系中的开路电位。

透射电镜观察试样经打磨和双喷电解减薄 (电解液为 1/3 硝酸和 2/3 甲醇混合液 (质量分数)), 在 H800 透射电镜上观察, 加速电压为 200 kV。

2 实验结果

2.1 极化曲线

各种时效状态的 2195 合金在 EXCO 溶液中的极化曲线如图 1 所示。通过分析极化曲线所测得的电化学腐蚀参数列于表 2。由图 1 和表 2 可以看出, 随着时效时间的延长, 2195 合金的自腐蚀电位负移, 表明合金腐蚀的可能性增大; 同时还看出, 随着时效时间的延长, 合金自腐蚀电流也增大, 极化电阻则逐渐变小, 表明合金的腐蚀倾向增大。

2.2 晶间腐蚀

用肉眼观察已清除腐蚀产物后样品表面可以看到, 自然时效样品表面基本未腐蚀, 欠时效状态样

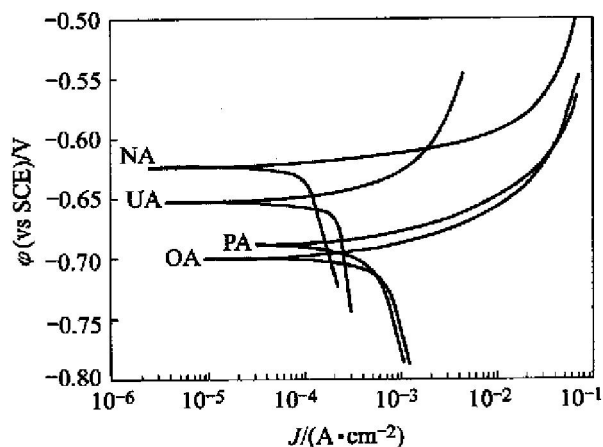


图 1 不同热处理状态 2195 合金的极化曲线

Fig. 1 Polarization curves of 2195 alloy with different aging treatment states

表 2 不同热处理状态 2195 合金的腐蚀参数

Table 2 Corrosion parameters of 2195 alloy with different aging treatment states

Aging state	$\varphi_{\text{cor}}/\text{V}$	$J_{\text{cor}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_p/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\gamma/(0.025\text{ mm}\cdot\text{a}^{-1})$
NA	-0.630 9	0.000 418	62.206 5	179.72
UA	-0.655 8	0.000 909	28.610 0	390.77
PA	-0.692 8	0.001 235	21.061 1	530.84
OA	-0.702 6	0.001 401	18.561 9	602.31

品表面呈现出大小不一的点蚀坑,而峰时效和过时效样品表面沿轧制方向分布着线状的腐蚀槽。在金相显微镜下,2195 合金晶间腐蚀后各时效状态的断面形貌如图 2 所示。从图 2 可以看出,自然时效下样品并未出现晶间腐蚀,在欠时效下样品仅出现轻微的晶间腐蚀,其腐蚀深度较小;峰时效和过时效样品已发生明显的晶间腐蚀,其腐蚀形态表现为在合金表层下沿轧制纵向发展。针对不同状态下合金的腐蚀情况,可就其抗晶间腐蚀能力由大到小排序:自然时效>欠时效>峰值时效>过时效,这与极化曲线反映的趋势是一致的。

2.3 剥落腐蚀

按照 ASTM-G-34 评级标准对各试样清除腐蚀

产物前后的表面进行评级。通过肉眼观察可以看出,在 EXCO 溶液中浸泡腐蚀过程中,自然时效样品未出现明显腐蚀,欠时效状态样品表现为点状腐蚀,并随浸泡时间延长,点状腐蚀加重;峰时效和过时效样品在 EXCO 溶液中腐蚀面积较大,且出现“鼓泡”、“起皮”等明显剥落腐蚀特征,反映了其剥落腐蚀程度明显比自然时效和欠时效状态的严重;与峰时效比较,过时效状态样品的剥落腐蚀程度则显得较为严重,浸泡 72 h 后过时效样品的腐蚀等级已经达到了 EC 级。各时效状态下剥蚀浸泡 24 h 及 48 h 后清洗过腐蚀产物的样品表面宏观形貌示于图 3,腐蚀等级评定结果见表 3。

结合图 3 和表 3 可以评定,2195 合金抗剥落腐蚀能力排序为:自然时效>欠时效>峰时效>过时效,并且随着浸泡时间的延长,剥落腐蚀程度加重。这与前面极化曲线和晶间腐蚀的腐蚀趋势完全吻合。

2.4 透射电镜观察

在透射电镜下观察合金各时效状态下的显微组织发现,自然时效状态下,2195 合金晶内有球状 δ' 相析出,并可见 δ'/β' ($\text{Al}_3\text{Li}/\text{Al}_3\text{Zr}$) 复合相粒子析出(图 4(a)),未见明显的晶界析出相。欠时效状态下,晶内有细小的针状 T_1 相析出(图 4(b)),亦可

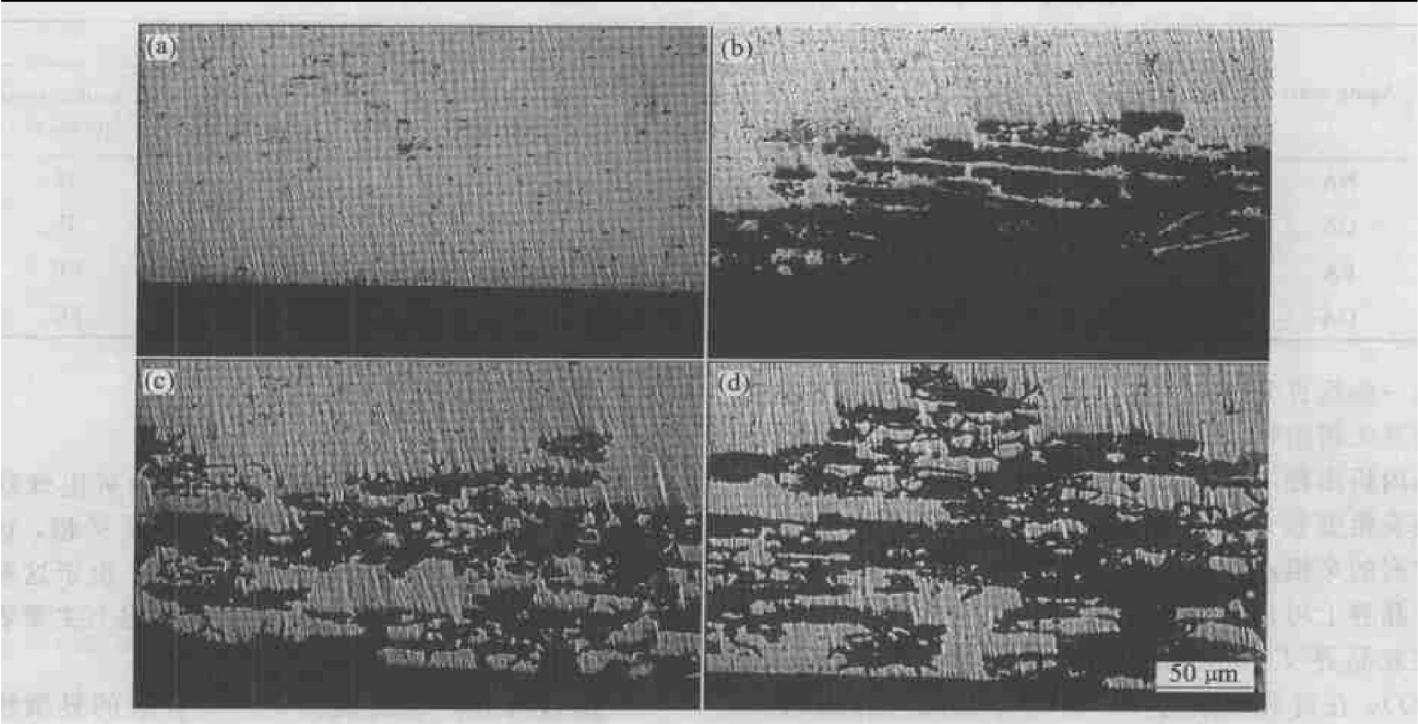


图 2 2195 合金不同时效状态下晶间腐蚀后剖面组织

Fig. 2 Sectional microstructure of 2195 alloy with different aging treatment states after intergranular corrosion
(a) —Natural aging; (b) —Under aging; (c) —Peak aging; (d) —Over aging

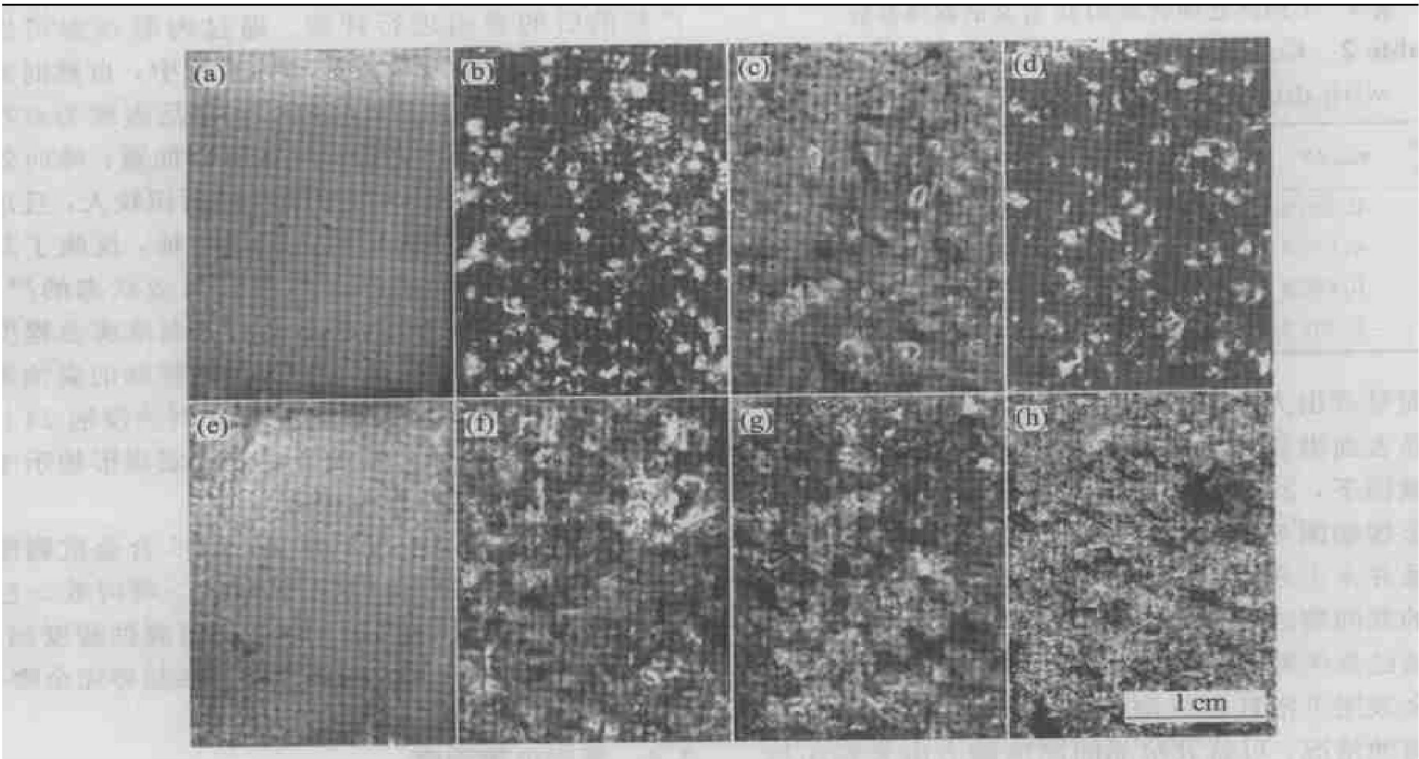


图 3 浸泡 24 h 及 48 h 后样品表面宏观形貌

Fig. 3 Surface morphologies of alloy after immersed for 24 h and 48 h

(a) —Natural aging, 24 h; (b) —Under-aging, 24 h; (c) —Peak-aging, 24 h; (d) —Over-aging, 24 h;
(e) —Natural aging, 48 h; (f) —Under-aging, 48 h; (g) —Peak-aging, 48 h; (h) —Over-aging, 48 h

表 3 浸泡不同时间后合金的腐蚀等级

Table 3 Corrosion ratings of alloy immersed for various time

Aging state	24 h		48 h		72 h	
	With corrosion products	Without corrosion products	With corrosion products	Without corrosion products	With corrosion products	Without corrosion products
NA	N	N	N	N	N	N
UA	P	P	P	P	P	P
PA	EA	EA	EA	EB	EB	EB
OA	EA	EA	EB	EB	EB	EC

见一些垂直分布的 θ' 相，晶界上仍未见明显的析出物及无析出带(PFZ)。峰值时效状态下，2195 合金晶内析出相主要是 T_1 相，与欠时效状态相比， T_1 相变粗变长；除了 T_1 相外，还可以看到相互垂直排列的 θ' 相，但 θ' 相的数量明显少于 T_1 相；晶界及亚晶界上可以看到大量沿一定位向分布的 T_1 相，在亚晶界 T_1 析出相旁可见明显的无析出带(图 4 (c))。在过时效条件下，2195 合金晶内析出的 T_1 相及 θ' 相进一步粗化，分布密度降低；晶界及亚晶界上分布着大量的 T_1 相，同时在大角度晶界上还可以看到不连续分布的板状 T_2 相，在晶界不连续分布的 T_1 相旁可见平行于晶界的无析出带，与峰时效状态相比，无析出带明显变宽(图 4 (d))。

3 分析与讨论

2195 合金在自然时效状态下晶内析出球状 δ' 相，欠时效状态下析出细小的 T_1 相及 θ' 相，这两种状态下，均未见明显的晶界析出相。由于这些晶内析出相细小而均匀分布，在腐蚀形貌上主要表现为均匀腐蚀。

随着时效时间的延长，2195 合金的显微组织发生明显改变，晶界上有大量的平衡相析出，并且形成明显的晶界无析出带，导致合金显微组织，尤其是晶界附近的显微组织不均匀性增加，导致其微观电化学性质差异加大；因此，合金在峰时效和过时效状态下表现出较明显的沿晶腐蚀特征。描述铝

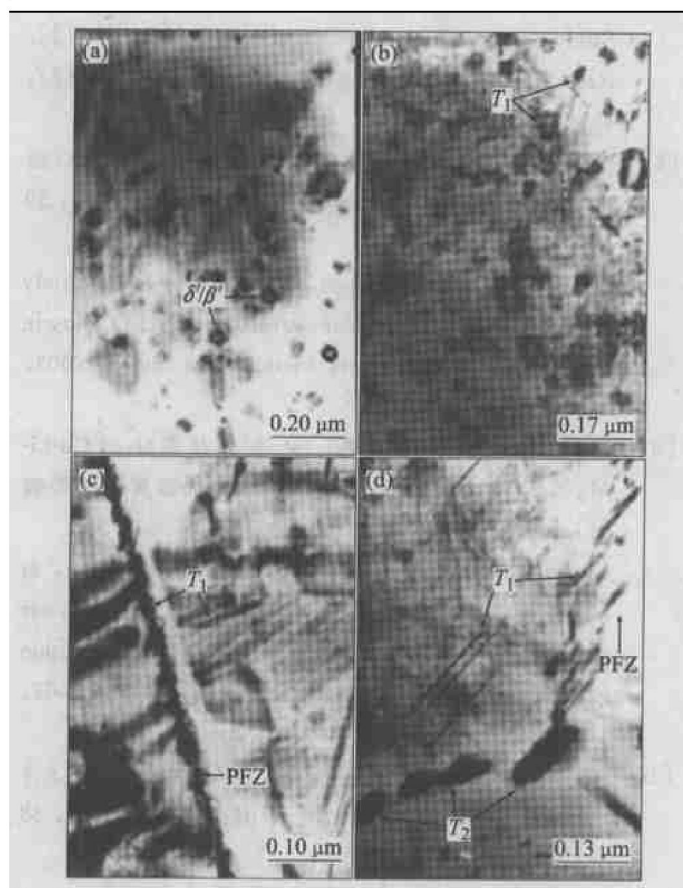


图 4 不同热处理状态下 2195 合金的 TEM 显微组织

Fig. 4 TEM microstructures of 2195 alloy with different aging treatment states

(a) —Natural aging; (b) —Under aging;
(c) —Peak aging; (d) —Over aging

合金以晶间腐蚀为特征的腐蚀机理时, 存在两种基本观点^[12]。一种观点认为: 聚集在晶界处的活化相, 如 Al-Li 合金晶界、亚晶界上 T_1 相等富 Cu 相的优先溶解^[13, 14]是导致晶间腐蚀的主要原因; 另一种观点则认为: 晶界处的晶界无析出带 (PFZ) 或临近晶界的贫铜带的优先溶解^[15]是引起晶间腐蚀的主要因素。

为了进一步验证 2195 合金晶间腐蚀的行为特点, 作者进行了模拟相实验。利用淬火态 2195 合金模拟 $\alpha(\text{Al})$ 固溶基体, 用纯 Al 模拟无析出带, 实验中还按 T_1 相成分熔制了小铸锭, X 射线衍射及 EDS 分析均证实, 小铸锭中 Al_2CuLi 含量大于 98%, 因此, 可以用其代替 T_1 析出相。上述模拟相分别在晶间腐蚀与 EXCO 腐蚀介质中的开路电位随时间的变化曲线如图 5 所示。

由图 5 可以看出: 在晶间腐蚀介质中, T_1 相和 PFZ 的开路电位相近, 分别为 -0.77 V 和 -0.78 V , 但它们都明显低于 $\alpha(\text{Al})$ 固溶基体的开路电位 (约 -0.62 V); 在 EXCO 溶液中, T_1 相的开路电

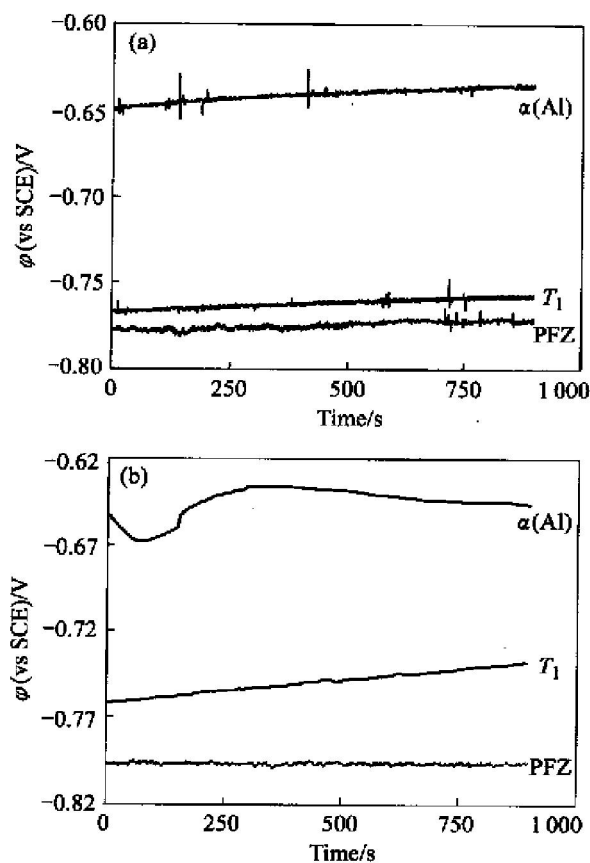


图 5 T_1 相、PFZ 及 Al 基体在不同介质中的开路电位

Fig. 5 Open circuit potentials of T_1 phase, PFZ and $\alpha(\text{Al})$ in different media
(a) —IGC solution; (b) —EXCO solution

位 ($-0.74 \sim -0.76 \text{ V}$) 明显比 PFZ 的开路电位 (-0.80 V) 高, 但两者也均小于 $\alpha(\text{Al})$ 固溶基体的开路电位 ($-0.64 \sim -0.65 \text{ V}$)。因此, 在上述腐蚀性介质中, T_1 相和 PFZ 都可以作为阳极相, 与 $\alpha(\text{Al})$ 固溶基体构成腐蚀微电池, 导致 T_1 相和晶界无析出带 PFZ 优先溶解; 从 T_1 相, PFZ 分别和 $\alpha(\text{Al})$ 固溶基体开路电位的差异及 PFZ 连续分布的特点考虑, 合金中 PFZ 的存在, 尤其是在 EXCO 溶液中, 将可能对 2195 合金晶间腐蚀行为与特征构成更重要的影响。与峰值时效状态相比, 过时效状态晶界析出 T_1 相的尺寸和数量增加, 无析出带变宽, 因此合金的局部腐蚀敏感性进一步增大, 晶间腐蚀程度更加严重。

实验观察到的剥落腐蚀实质上也是晶间腐蚀的特殊表现, 其腐蚀特征表现为沿晶界发展, 在峰值时效和过时效状态下, 2195 合金晶界及亚晶界上分布着大量的 T_1 相, 在 T_1 相的旁边, 出现无析出带, 形成了沿晶界腐蚀发展的通道, 当在晶界处所产生的腐蚀产物发生体积膨胀, 对周围晶粒产生楔形拉力, 使其剥离合金表面, 即发生剥落腐蚀。因

此, 对于不同时效状态, 剥落腐蚀与晶间腐蚀的规律一致。

REFERENCES

- [1] Grimes R, Cornish A J, Miller W S, et al. Aluminium-lithium based alloys for aerospace application[J]. *Metals and Materials*, 1985, 1(6): 357-363.
- [2] Lavernia E J, Grand N J. Aluminum-lithium alloys[J]. *Journal of Materials Science*, 1987, 22(5): 1521-1529.
- [2] 张 匀, 朱自勇, 王政富, 等. 铝锂合金的晶间腐蚀和剥落腐蚀行为[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 1992, 12(2): 180-184.
ZHANG Yun, ZHU Zi-yong, WANG Zheng-fu, et al. Intergranular and exfoliation corrosion behavior of Al-Li alloy[J]. *Journal of Chinese Society of Corrosion and Protection*, 1992, 12(2): 180-184.
- [3] 张 匀, 刘玉林, 赵洪恩, 等. 8090Al-Li 合金晶间腐蚀与剥落腐蚀性能研究[J]. *金属学报*, 1991, 27(4): 271-277.
ZHANG Yun, LIU Yu-lin, ZHAO Hong-en, et al. Intergranular and exfoliation corrosion behavior of 8090 Al-Li alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1991, 27(4): 271-277.
- [4] 刘海平, 王永刚, 袁冠森. 热处理对铝锂合金在 NaCl 水溶液中腐蚀行为的影响[J]. *金属热处理*, 1994(8): 18-22.
LIU Hai-ping, WANG Yong-gang, YUAN Guan-sen. Influence of heat treatment on corrosion behavior of Al-Li alloy in NaCl solution[J]. *Heat Treatment of Metal*, 1994(8): 18-22.
- [5] 刘海平, 严宇民, 袁冠森. 铝锂合金在 3.5% NaCl 中腐蚀行为的电化学研究[J]. *中国有色金属学报*, 1992, 2(1): 25-32.
LIU Hai-ping, YAN Yu-min, YUAN Guan-sen. Electrochemical study on the corrosion behavior of Al-Li alloy in 3.5% NaCl solution[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1992, 2(1): 25-32.
- [6] 张万明, 张 匀, 胡壮麒, 等. Al-Li 合金中金属间相的电化学行为[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 1997, 9(3): 197-200.
ZHANG Wan-ming, ZHANG Yun, HU Zhuang-qi, et al. Electrochemical behavior of precipitate phases in Al-Li alloy[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 1997, 9(3): 197-200.
- [7] 崔文方, 孙秋霞, 崔建忠, 等. 01420Al-Li 合金抗蚀性的研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 1995, 24(2): 40-44.
- [8] 李劲风, 张 昭, 曹发和, 等. Al-Li 合金在 EXCO 溶液中腐蚀的电化学阻抗研究[J]. *金属学报*, 2003, 39(4): 426-430.
LI Jin-feng, ZHANG Zhao, CAO Fa-he, et al. Study on electrochemical impedance features of Al-Li alloy in EXCO solution[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2003, 39(4): 426-430.
- [9] 李劲风, 张 昭, 程英亮, 等. 时效状态对 Al-Cu-Li-Mg-Ag-Zr 合金在 3.0% NaCl 溶液中局部腐蚀的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(5): 967-971.
LI Jin-feng, ZHANG Zhao, CHENG Ying-liang, et al. Effect of aging state on localized corrosion behavior of Al-Cu-Li-Mg-Ag-Zr alloy in 3.0% NaCl solution[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(5): 967-971.
- [10] 李劲风, 张 昭, 程英亮, 等. NaCl 溶液中 Al-Li 合金腐蚀过程的电化学特征[J]. *金属学报*, 2002, 38(7): 360-364.
LI Jin-feng, ZHANG Zhao, CHENG Ying-liang, et al. Electrochemical features of the corrosion of an aluminum-lithium alloy in 3.0% NaCl solution[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2002, 38(7): 360-364.
- [11] Buchheit R G, Morran J P, Stoner G E. Localized corrosion behavior of alloy 2090—the role of microstructural heterogeneity[J]. *Corrosion*, 1990, 46(8): 610-617.
- [12] Kertz J E, Gouma P I, Buchheit R G. Localized corrosion susceptibility of Al-Cu-Li-Mg-Zn alloy AF/C458 due to interrupted quenching from solutionizing temperatures[J]. *Metall Mater Trans A*, 2001, 32(10): 2561-2573.
- [13] Buchheit R G, Moran J P, Stoner G E. Electrochemical behavior of the T_1 (Al_2CuLi) intermetallic compound and its role in localized corrosion of Al-2% Li-3% Cu alloys[J]. *Corrosion*, 1994, 50(2): 120-130.
- [14] Kumai C, Kusinski J, Thomas G. Influence of aging at 200 °C on the corrosion resistance of Al-Li-Cu alloy[J]. *Corrosion*, 1989, 45(4): 294-302.
- [15] Wall F D, Stoner G E. The evaluation of the critical electrochemical potentials influencing environmentally assisted cracking of Al-Li-Cu alloys in selected environments[J]. *Corrosion Science*, 1997, 39(5): 835-853.

(编辑 杨 兵)